

(19)

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

**EP 0 714 954 A2**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
05.06.1996 Patentblatt 1996/23

(51) Int Cl.<sup>6</sup>: **C09B 44/16**, C09B 67/00,  
D06P 1/08

(21) Anmeldenummer: 95810659.3

(22) Anmeldetag: 25.10.1995

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
BE CH DE ES FR GB IT LI

(71) Anmelder: CIBA-GEIGY AG  
CH-4002 Basel (CH)

(30) Priorität: 03.11.1994 CH 3286/94

(72) Erfinder: Möckli, Peter, Dr.  
CH-4124 Schönenbuch (CH)

(54) **Kationische Imidazolazofarbstoffe**

(57) Die kationischen Imidazolazofarbstoffe der im Anspruch 1 angegebenen Formeln (1), (2) und (3) eignen sich insbesondere zum Färben von Papier.

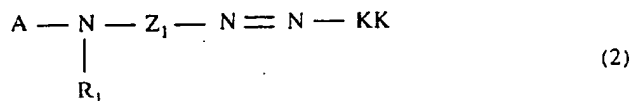
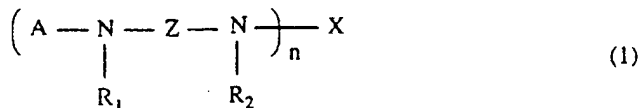
Papier wird mit diesen Farbstoffen in roten oder violetten Farbtönen mit guten Echtheiten gefärbt.

**EP 0 714 954 A2**

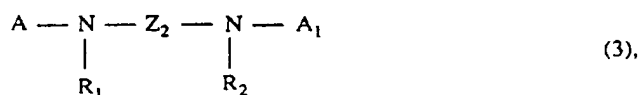
## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue kationische Imidazolazofarbstoffe, Verfahren zu deren Herstellung, deren Verwendung zum Färben von Textilmaterialien und insbesondere von Papier sowie zur Synthese dieser Farbstoffe geeignete Zwischenprodukte.

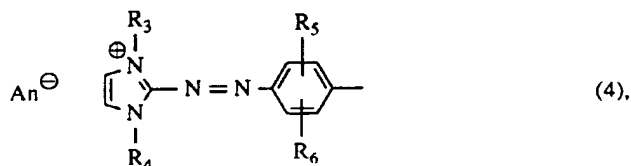
Die neuen Imidazolazofarbstoffe entsprechen der Formel



oder



worin A und A<sub>1</sub> unabhängig voneinander je einen Rest der Formel



Z den Rest eines aliphatischen oder aromatischen Diamins,

R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander je Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeuten oder zusammen mit den beiden N-Atomen, an die sie gebunden sind, und mit Z oder Z<sub>2</sub> einen 5-, 6- oder 7-Ring bilden, X den Rest eines Brückengliedes,

n 2, 3 oder 4,

Z<sub>1</sub> den Rest eines aromatischen Diamins,

Z<sub>2</sub> den Rest eines aliphatischen Diamins,

KK der Rest einer Kupplungskomponente,

R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> unabhängig voneinander je Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,

R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> unabhängig voneinander je Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy und

An<sup>⊖</sup> ein farbloses Anion bedeutet.

Unter Alkylresten sind erfindungsgemäss generell offenkettige, verzweigte oder cyclische Alkylgruppen zu verstehen. Cycloalkyl weist vorzugsweise 5 bis 8 C-Atome, offenkettiges Alkyl vorzugsweise 1 bis 8, insbesondere 1 bis 4 C-Atome auf.

Als unverzweigtes oder verzweigtes offenkettiges Alkyl kommen z.B. in Frage: Methyl, Ethyl, n- und iso-Propyl, n-, sec.- oder tert. Butyl, n- und iso-Pentyl, n- und iso-Hexyl oder 2-Ethylhexyl.

Diese Alkylreste können ein- oder mehrmals substituiert sein, beispielsweise durch Hydroxy, Carboxy, Halogen, Cyan, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, das durch Hydroxy substituiert ist, durch Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Aminocarbonyl, Phenyl, Phenoxy oder Phenylaminocarbonyl, wobei die Phenylgruppe in den drei letztgenannten Resten z.B. durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder Phenoxy substituiert sein kann.

Geeignete Reste dieser Art sind z.B.: Hydroxyethyl, 2-Hydroxypropyl-1, 1-Hydroxy-isopropyl, 2-Hydroxy-isopropyl, 2,3-Dihydroxypropyl-1, Methoxyethyl, Ethoxymethyl, Methoxycarbonyloxyethyl, Chloretethyl, Cyanethyl, Benzyl, 1-Phenylethyl, 2-Phenylethyl, Dimethylaminoethyl, Diethylaminoethyl, Hydroxyethylaminoethyl, Dihydroxyethylaminoethyl,

Methoxycarbonylethyl oder Aminocarbonylethyl.

Bei Cycloalkyl handelt es sich vor allem um Cyclopentyl und Cyclohexyl; als Substituent kommen vor allem C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, insbesondere CH<sub>3</sub>, in Frage.

Geeignete Alkoxyreste sind vorzugsweise solche mit 1 bis 4 C-Atomen, z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy oder tert.-Butoxy. Diese Alkoxyreste können substituiert sein, z.B. durch die als Substituenten der Alkylgruppen aufgeführten Reste, insbesondere durch Hydroxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy. Als substituierte Alkoxyreste kommen z.B. Hydroxyethoxy, Methoxyethoxy, 2-Hydroxypropoxy, 1,2-Dihydroxypropoxy-3 oder 1,2-Dimethoxypropoxy-3 in Frage.

Unter Halogen ist Fluor, Brom, Jod oder vor allem Chlor zu verstehen.

Als Reste eines aliphatischen Diamins kommen für Z und Z<sub>2</sub> z.B. Alkylendiamine in Frage, deren Alkylengruppen geradkettig, verzweigt oder cyclisch sein können. Die Alkylengruppen können ausserdem substituiert sein, z.B. durch Halogen, Alkoxy oder Hydroxy oder die Alkylketten können durch Heteroatome, z.B. -O- oder -NR<sub>1</sub>- unterbrochen sein.

Geeignete Alkylengruppen sind z.B. Ethylen, 1,3-Propylen, 1,2-Propylen, 1,2-Butylen, 1,4-Butylen, 1,6-Hexylen, 1,8-Octylen, 1,12-Dodecylen, 1,16-Hexadecylen, 1,4-Cyclohexylen, 2-Hydroxy-1,3-propylen, 2-Chlor-1,3-Propylen oder 3-Oxa-1,5-pentylen.

Z und Z<sub>2</sub> können auch jeweils zusammen mit den beiden benachbarten N-Atomen und R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> einen gegebenenfalls substituierten 5-, 6-, oder 7-Ring bilden, der weitere Heteroatome enthalten kann. In Frage kommt vor allem der Piperazinring.

Als Reste eines aromatischen Diamins kommen für Z und Z<sub>1</sub> z.B. 1,4-Phenylen oder 1,4-Naphthylen in Betracht. Die aromatischen Reste können substituiert sein, z.B. durch Alkyl, Alkoxy oder Halogen.

Als Rest eines aliphatischen Diamins ist Z vor allem ein unsubstituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, insbesondere ein C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl oder Z bzw. Z<sub>2</sub> bildet jeweils zusammen mit den beiden benachbarten N-Atomen und R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> einen Piperazinring.

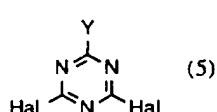
Z<sub>2</sub> ist als Rest eines aliphatischen Diamins vor allem ein unsubstituiertes C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl, insbesondere ein C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>-Alkyl.

Falls R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> nicht Teile eines 5-, 6- oder 7-Ringes sind, so bedeuten sie vor allem Methyl oder Wasserstoff.

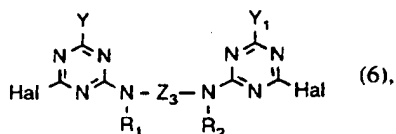
Als Rest eines aromatischen Diamins ist Z und Z<sub>1</sub> vor allem ein unsubstituierter Phenyl- oder Naphthylrest, insbesondere ein 1,4-Phenylrest.

X als Rest eines Brückengliedes leitet sich von solchen Verbindungen ab, die mit zwei oder mehreren Aminogruppen zu reagieren vermögen. In Frage kommen z.B. Phosgen, Polycarbonsäurehalogenide, Polycarbonsäureester, Alkylpolyhalogenide und polyhalogenierte aromatische oder heteroaromatische Verbindungen, insbesondere dihalogenierte Xylole oder halogenierte Triazine und Pyrimidine, bei denen ein Halogenatom substituiert ist durch Reaktion mit einer Verbindung, die eine Hydroxy- oder Aminogruppe enthält. Als Brückenglieder kommen auch solche Verbindungen in Betracht, bei denen zwei oder mehrere der obengenannten Gruppen miteinander verbunden sind, z. B. zwei halogenierte Triazingruppen, die über ein aromatisches oder aliphatisches Diamin verknüpft sind.

Besonders geeignete Brückenglieder leiten sich von Phosgen, Bernsteinsäuredichlorid, Oxalsäuredichlorid, Terephthalsäuredichlorid, Ethylendibromid, Xyldichlorid oder Dihalogentriazininen der Formeln



oder



ab, worin

Hal Halogen,

Y und Y<sub>1</sub> unabhängig voneinander je einen Rest A der oben angegebenen Formel (4), Halogen, Hydroxy, Amino, Monoalkylamino, Dialkylamino, Anilino, welches durch C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder Amino substituiert sein kann, oder den Rest eines cyclischen Amins,

Z<sub>3</sub> den Rest eines aliphatischen oder aromatischen Diamins und

R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander je Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeuten.

Besonders geeignete Brückenglieder leiten sich von Verbindungen der Formeln (5) oder (6) ab, worin Y und Y<sub>1</sub> unabhängig voneinander je einen Rest A der oben angegebenen Formel (4) bedeuten oder eine der folgenden Bedeutungen aufweisen: Chlor, Hydroxy, Amino, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylamino, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylamino, 1-Piperidino, Morpholino oder 1-Piperazino, wobei der 1-Piperazinorest am nicht mit dem Triazinring verbundenen N-Atom durch Alkyl substi-

tuiert sein kann. Ausserdem können die Alkylgruppen durch Hydroxy, Amino, Mono-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino oder Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino substituiert sein.

Bei den Brückengliedern der Formeln (5) oder (6) bedeutet Hal vor allem Chlor.

Bei den Brückengliedern der Formel (6) weist Z<sub>3</sub> die oben für Z angegebenen Bedeutungen auf.

Vor allem bedeutet Z<sub>3</sub> einen C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl-, 1,3-Phenyl-, oder 1,4-Phenylrest oder Z<sub>3</sub> bildet zusammen mit den beiden benachbarten N-Atomen und R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> einen Piperazinring.

In den Farbstoffen der Formeln (1), (2) und (3) sind A und A<sub>1</sub> vorzugsweise jeweils Reste der Formel (4), worin R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> je C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, insbesondere je Methyl oder Ethyl bedeuten. R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> bedeuten vorzugsweise Methoxy, Methyl oder vor allem Wasserstoff.

Als Kupplungskomponente KK kommen die bei Azofarbstoffen üblichen und aus der einschlägigen Literatur bekannten Kupplungskomponenten in Frage.

Aus der Vielzahl der Möglichkeiten seien beispielsweise erwähnt: Kupplungskomponenten der Benzolreihe, der Naphthalinreihe, der offenkettigen methylenaktiven Verbindungen (wie z.B. der Acylacetarylamide) sowie der heterocyclischen Reihe.

Beispiele für die genannten Reste von Kupplungskomponenten KK sind Reste aus der Reihe der Acylacetarylamide, Phenole, Naphthole, Pyridone, Chinolone, Pyrazole, Indole, Diphenylamine, Aniline, Aminopyridine, Pyrimidine, Pyrimidone, Naphthylamine, Aminothiazole, Thiophene oder Hydroxypyridine.

Besonders zu erwähnende Reste KK sind solche aus der Reihe der Acetoacetanilide, Phenole, Aniline, Diphenylamine, Naphthylamine, Indole, Chinoline, Pyridone, Pyrazole, Chinolone und Aminopyridine.

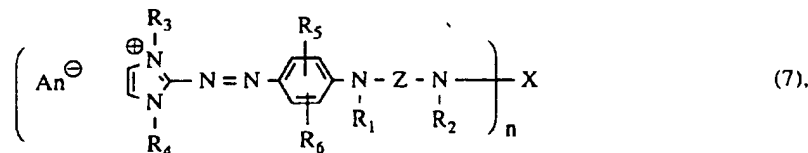
Diese Kupplungskomponenten können weitere Substituenten tragen, die in der Farbstoffchemie für Kupplungskomponenten üblich sind, beispielsweise Hydroxy, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Halogen, Alkoxy, Aryl, Aryloxy, Alkylcarbonylamino, Arylcarbonylamino, Alkylsulfonylamino oder Sulfo.

Wegen ihrer besonders guten färberischen Eigenschaften für das Färben von Papier sind solche Farbstoffe der Formel (2) besonders bevorzugt, bei denen KK den Rest einer Naphtholsulfosäure, eines Acetessigsäureanilids oder Triamino- oder Trihydroxypyrimidins bedeutet.

Als Anion An<sup>⊖</sup> kommen sowohl anorganische wie organische Anionen in Frage; beispielsweise sind genannt: Halogenid-, wie Chlorid-, Bromid- oder Jodid-, Sulfat-, Hydrogensulfat-, Methylsulfat-, Bortetrafluorid-, Aminosulfonat-, Perchlorat-, Carbonat-, Bicarbonat-, Phosphat-, Phosphormolybdat-, Phosphorwolframat-, Phosphorwolframmolybdat-, Benzolsulfonat-, Naphthalinsulfonat-, 4-Chlorbenzolsulfonat-, Oxalat-, Maleinat-, Acetat-, Propionat-, Lactat-, Succinat-, Chloracetat-, Tartrat-, Methansulfonat- oder Benzoationen, oder komplexe Anionen, wie das von Chlorzinkdoppelsalzen.

Das Anion ist im allgemeinen durch das Herstellungsverfahren vorgegeben. Vorzugsweise liegen die Chloride, Hydrogensulfate, Sulfate, Methosulfate, Phosphate, Formiate, Lactate oder Acetate vor. Die Anionen können in bekannter Weise gegen andere Anionen ausgetauscht werden.

Ganz besonders bevorzugte Farbstoffe entsprechen der Formel



worin

Z ein Phenyl- oder Naphthylrest, insbesondere ein 1,4-Phenylrest, oder ein unsubstituierter C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylrest, insbesondere ein C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylrest ist, oder worin Z zusammen mit den beiden benachbarten N-Atomen und R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> einen Piperazinring bildet,

R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander jeweils Methyl oder Wasserstoff,

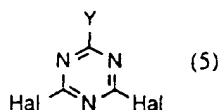
R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> unabhängig voneinander jeweils Methyl oder Ethyl,

R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> unabhängig voneinander jeweils Methoxy, Methyl oder Wasserstoff,

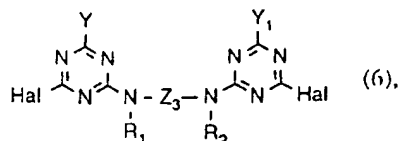
n 2, 3 oder 4,

An<sup>⊖</sup> ein farbloses Anion und

X der Rest eines Brückengliedes, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Phosgen, Bernsteinsäuredichlorid, Oxalsäuredichlorid, Terephthalsäuredichlorid, Ethylendibromid, Xyldichlorid und Dihalogentriazinen der Formeln

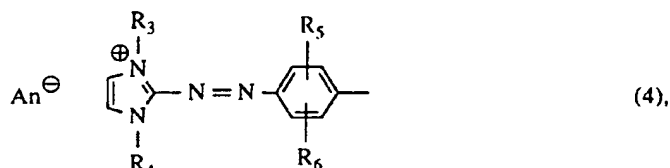


oder



ist, worin

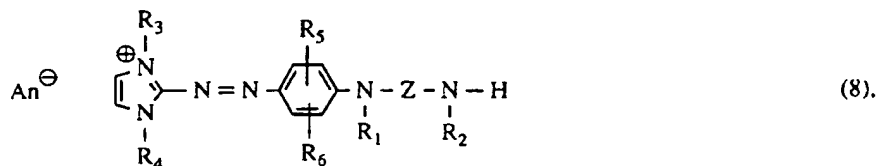
Hal Chlor,

Y und Y<sub>1</sub> unabhängig voneinander je einen Rest A der Formel

bedeuten oder Chlor, Hydroxy, Amino, Mono-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylamino, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylamino, 1-Piperidino, Morpholino oder 1-Piperazino, wobei der 1-Piperazinorest am nicht mit dem Triazinring verbundenen N-Atom durch Alkyl substituiert sein kann und worin die Alkylgruppen durch Hydroxy, Amino, Mono-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino oder Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino substituiert sein können, und

Z<sub>3</sub> einen C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl-, 1,3-Phenyl- oder 1,4-Phenylrest bedeutet oder Z<sub>3</sub> zusammen mit den beiden benachbarten N-Atomen und R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> einen Piperazinring bildet.

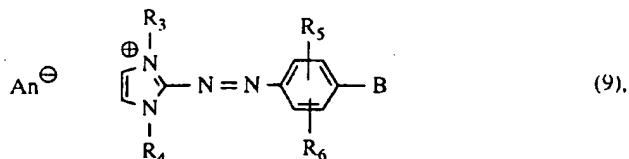
Die Farbstoffe der Formel (1) werden z.B. erhalten, indem man eine Verbindung der Formel



mit einem Brückenglied der Formel Hal-X-Hal umsetzt,

worin R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, Z und An<sup>⊖</sup> die unter den Formeln (1) und (4) angegebenen Bedeutungen aufweisen, und Hal Fluor, Brom, Jod oder Chlor bedeuten.

Die Verbindungen der Formel (8) sind neu und stellen einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung dar. Man erhält sie z.B., indem man eine Verbindung der Formel



mit einem Diamin der Formel



umsetzt, wobei

B Alkoxy oder Halogen bedeutet und

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>6</sub>, Z und An<sup>⊖</sup> die unter den Formeln (1) und (4) angegebenen Bedeutungen aufweisen.

B bedeutet insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, vor allem Methoxy, oder Chlor.

Die Verbindungen der Formeln (9) und (10) sind bekannt oder können auf an sich bekannte Art und Weise her-

gestellt werden. Man erhält beispielsweise die Verbindungen der Formel (9) durch Diazotieren von 4-Alkoxyanilinen, Kuppeln mit einem Imidazol und anschliessendes Alkylieren und Quaternieren.

Die Umsetzung der Verbindungen der Formel (8) mit einem Brückenglied der Formel Hal-X-Hal erfolgt unter an und für sich für Reaktionen von Aminen mit Halogenverbindungen bekannten Bedingungen. Diese hängen hauptsächlich von der Art des Brückengliedes ab. Man arbeitet z.B. in Wasser oder einem inerten Lösungsmittel bei einer Temperatur zwischen 0 und 150 °C, gegebenenfalls unter erhöhtem Druck und/oder unter Zugabe von Alkali.

Verwendet man als Brückenglied 2,4,6-Trichlor-1,3,5-triazin, so hängen die Reaktionsbedingungen davon ab, ob nur 2 oder alle drei Chloratome reagieren sollen. Im ersten Falle arbeitet man z.B. bei einer Temperatur zwischen 25 und 50 °C und einem pH-Wert von 6, wobei man anschliessend das dritte Chloratom mit einem weiteren, vorzugsweise andersartigen Diamin zur Reaktion bringen kann. Dies geschieht z.B. bei etwa 80 bis 100 °C, vorzugsweise bei ca. 85 bis 95 °C, und einem pH-Wert von etwa 7 bis 9. Falls man dagegen alle drei Chloratome durch das gleiche Diamin ersetzen will, so kann man z.B. bei einem pH-Wert von etwa 7 bis 9 arbeiten und sofort auf ca. 80 bis 100 °C aufheizen.

Bei der Umsetzung einer Verbindung der Formel (9) mit einem Diamin der Formel (10) zu einer Verbindung der Formel (8) arbeitet man z.B. bei einer Temperatur zwischen ca. 40 und 140 °C, vorzugsweise zwischen 50 und 120 °C, gegebenenfalls unter Druck und/oder in Inertgasatmosphäre, und in einem inerten Lösungsmittel, z.B. in Wasser oder aliphatischen Alkoholen, z.B. C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkoholen, wie Methanol, Ethanol oder vor allem Isopropanol, insbesondere jedoch in aprotischen polaren Lösungsmitteln, wie Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid. Bei unter Reaktionsbedingungen flüssigen Diaminen kann gegebenenfalls auf ein Lösungsmittel verzichtet werden.

Falls bei der eingesetzten Verbindung der Formel (10) Z ein aromatisches Amin ist, so erhält man fast ausschliesslich Umsetzungsprodukte der Formel (8), d.h. solche aus einem Molekül der Verbindung der Formel (9) mit einem Molekül der Verbindung der Formel (10). Ist Z dagegen der Rest eines aliphatischen Amins, so werden ausserdem Reaktionsprodukte der oben angegebenen Formel (3) gebildet, d.h. Umsetzungsprodukte aus zwei Molekülen der Verbindung der Formel (9) mit einem Molekül der Verbindung der Formel (10).

Durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen kann man die Reaktion so steuern, dass zum überwiegenden Teil oder sogar nahezu ausschliesslich das jeweils gewünschte Reaktionsprodukt der Formel (8) oder der Formel (3) gebildet wird. Die entsprechenden Arbeitstechniken sind im Prinzip bekannt.

Die Verbindungen der Formel (8) stellen brauchbare Zwischenprodukte zur Herstellung von Farbstoffen der Formel (1) dar. Ausserdem eignen sie sich selbst bereits zum Färben von Materialien, die üblicherweise mit kationischen Farbstoffen gefärbt werden, wie z.B. Polyacrylnitril, Holzschliff und Haare, insbesondere lebende menschliche Haare. Man erhält Färbungen in roten oder violetten Farbtönen mit guten Echtheiten.

Solche Verbindungen der Formel (8), worin R<sub>2</sub> Wasserstoff bedeutet, lassen sich ausserdem diazotieren und mit einer Kupplungskomponente KK der oben angegebenen Bedeutung kuppeln, wobei man einen Farbstoff der Formel (2) erhält.

Die Diazotierung der Verbindungen der Formel (8), worin R<sub>2</sub> Wasserstoff bedeutet, erfolgt in an sich bekannter Weise, z.B. mit Natriumnitrit in saurem, z.B. salzsaurem oder schwefelsaurem, wässrigem Medium. Die Diazotierung kann aber auch mit anderen Diazotierungsmitteln, z.B. mit Nitrosylschwefelsäure ausgeführt werden. Bei der Diazotierung kann eine zusätzliche Säure im Reaktionsmedium anwesend sein, z.B. Phosphorsäure, Schwefelsäure, Essigsäure, Propionsäure, Salzsäure oder Mischungen dieser Säuren, z.B. Mischungen aus Phosphorsäure und Essigsäure. Zweckmässig wird die Diazotierung bei Temperaturen von -10 bis 30 °C, z.B. von -10 °C bis Raumtemperatur, durchgeführt.

Die Kupplung der diazotierten Verbindung der Formel (8), worin R<sub>2</sub> Wasserstoff bedeutet, auf eine Kupplungskomponente KK erfolgt ebenfalls in bekannter Weise, beispielsweise in schwach saurem bis schwach alkalischem, wässrigem oder wässrig-organischem Medium, vorteilhaft bei Temperaturen von -10 bis 30 °C, insbesondere unter 10 °C. Diazotierung und Kupplung können beispielsweise im Eintopfverfahren, also im gleichen Reaktionsmedium durchgeführt werden.

Die erfindungsgemässen Farbstoffe der Formel (1), (2) und (3) eignen sich zum Färben von Polyacrylnitrilmaterialien und Leder, insbesondere jedoch zum Färben von Papier, da sie eine hohe Substantivität für dieses Substrat aufweisen. Die Farbstoffe, bei denen Z oder Z<sub>2</sub> den Rest eines aliphatischen Amins bedeutet, ergeben Färbungen in roten Farbtönen, die Farbstoffe, bei denen Z oder Z<sub>1</sub> den Rest eines aromatischen Amins bedeutet, ergeben Färbungen in violetten Farbtönen. Die erhaltenen Färbungen zeichnen sich durch gute Echtheiten aus. Die Abwässer sind in den meisten Fällen völlig farblos.

Die Farbstoffe der Formel (1), (2) und (3) können sowohl in Mischungen untereinander als auch in Mischungen mit anderen kationischen Farbstoffen eingesetzt werden. Besonders bevorzugte Farbstoffmischungen sind solche, welche einen violetten Farbstoff der Formel (1) sowie einen kationischen Kupferphthalocyaninfarbstoff enthalten. Diese Farbstoffmischungen stellen einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung dar. Man erhält mit solchen Mischungen auf Papier Färbungen in sehr schönen neutralen Blautönen. Als Kupferphthalocyaninfarbstoffe sind die aus der Literatur bekannten und zum Färben von Papier brauchbaren Farbstoffe geeignet, insbesondere die in EP-A-0184991, DE-A-3111199 und EP-A-0174586 beschriebenen Farbstoffe.

Die Farbstoffe der Formel (1), (2) und (3) können als feste oder flüssige Handelsform formuliert und zum Färben von Papier eingesetzt werden.

Als Pulver oder Granulat werden die Farbstoffe insbesondere bei der diskontinuierlichen Massgefärbung verwendet, wobei der Farbstoff chargenweise im Pulper, Holländer oder in der Mischbütte zugesetzt wird. Dabei werden die Farbstoffe vorzugsweise als Farbstoffzubereitungen verwendet, die Coupagemittel, z.B. Harnstoff als Lösungsvermittler, Dextrine, Glaubersalz, Kochsalz sowie Dispergatoren, Entstäubungsmittel und Sequestriermittel, wie Tetranatriumpyrophosphat, enthalten können.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind somit feste Farbstoffzubereitungen zum Färben von Papier, welche Farbstoffe der Formel (1), (2) oder (3) enthalten.

In den letzten Jahren hat die Verwendung von konzentrierten wässrigen Lösungen von Farbstoffen an Bedeutung gewonnen, und zwar wegen der Vorteile, die solche Lösungen gegenüber Farbstoffen in Pulverform besitzen. Durch die Verwendung von Lösungen werden die mit der Staubbildung verbundenen Schwierigkeiten vermieden und die Verbraucher von der zeitraubenden und oftmals schwierigen Auflösung des Farbstoffpulvers in Wasser befreit. Die Verwendung von konzentrierten Lösungen wurde ausserdem durch die Entwicklung von kontinuierlichen Färbefahren für Papier angeregt, da es bei diesen Verfahren zweckmässig ist, die Lösung direkt in den Holländer zu geben oder an irgendeinem anderen geeigneten Punkt der Papierherstellung zuzufügen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher konzentrierte wässrige Lösungen von Farbstoffen der Formel (1), (2) oder (3), welche dadurch gekennzeichnet sind, dass sie mindestens 5, beispielsweise 8 bis 30 Gewichtsprozent Farbstoff, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, enthalten.

Konzentrierte wässrige Lösungen von Farbstoffen der Formel (1), (2) oder (3) können z.B. hergestellt werden, indem man die bei der Herstellung des Farbstoffes anfallende Farbstoffsuspension filtriert, gegebenenfalls entsalzt, z.B. durch ein Membrantrennverfahren, anschliessend mit einer Säure, z.B. Ameisensäure, Essigsäure oder Milchsäure, und durch Zusatz von Hilfsmitteln, wie Harnstoff,  $\epsilon$ -Caprolactam oder Polyethylenglykol stabilisiert.

Die so hergestellten Farbstofflösungen enthalten vorzugsweise auf 100 Teile Farbstoff 400 bis 900 Teile Wasser, 0 bis 400 Teile einer organischen Carbonsäure, z.B. Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure oder Milchsäure und 0 bis 200 Teile weitere Zusätze, wie Harnstoff,  $\epsilon$ -Caprolactam oder Polyethylenglykol.

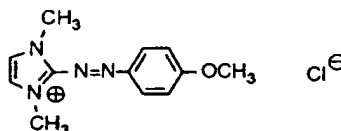
Die erfindungsgemässen wässrigen Konzentrate, die bei Lagerungstemperaturen bis zu  $-5^{\circ}\text{C}$  stabil sind, eignen sich zum Färben von Papier, auf welchem sie attraktive rote bis violette Farbtöne ergeben.

Die Farbstoffe der Formel (1), (2) oder (3) können ausserdem auch zum Färben von Textilmaterialien aus Cellulose, z.B. Baumwolle, sowie zum Färben von Leder und Glasfasern eingesetzt werden.

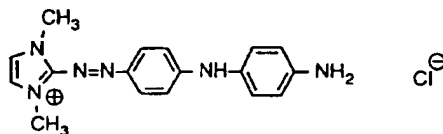
In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich Teile und Prozente auf das Gewicht und die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben.

#### Beispiel 1:

26,7 Teile der Verbindung der Formel



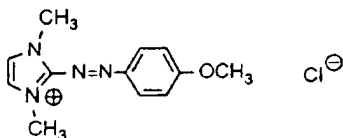
werden mit 13 Teilen p-Phenyldiamin in 50 Teilen Isopropanol verrührt. Unter Stickstoff werden bei einer Badtemperatur von  $100^{\circ}\text{C}$  24 Teile Isopropanol abdestilliert. Die Badtemperatur wird auf  $90^{\circ}\text{C}$  abgesenkt und die Reaktionsmasse 16 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Danach wird das Heizbad entfernt und das vorher abdestillierte Isopropanol wieder zugetropft. Man rührt, bis Zimmertemperatur erreicht ist, filtriert, wäscht gut mit Isopropanol und trocknet. Man erhält 34 Teile eines schwarzen Kristallpulvers, welches zu 92 Gew. % aus der Verbindung der Formel



besteht. Durch Umkristallisation aus Ethanol kann man sie in reiner Form erhalten. Sie färbt Textilmaterial aus Polyacrylnitril, holzschliffhaltiges Papier und Haare in violetten Farbtönen.

Beispiel 2:

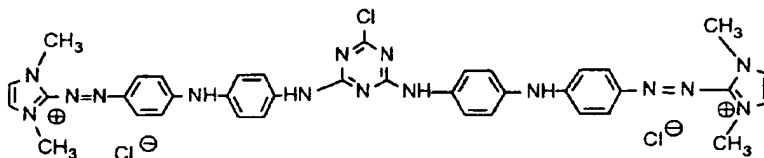
62,2 Teile der Verbindung der Formel



als salzhaltiges Rohprodukt mit einem Gehalt von 85,8 Gew. % werden in 43 Teilen Dimethylformamid mit 21,6 Teilen p-Phenylendiamin auf 115° C erwärmt. Nach 4,5 Stunden lässt man die Reaktionsmasse unter Rühren auf 100° C abkühlen, entfernt das Heizbad und tropft innerhalb von 60 Minuten 140 Teile Methyl-isobutylketon zu. Nach dem Erkalten wird der schön kristalline Niederschlag abgenutscht und mit Methyl-isobutylketon gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man 69,6 Teile dunkles Kristallpulver, welches zu 80 % aus der gleichen violetten Verbindung besteht, die gemäss Beispiel 1 erhalten wird.

Beispiel 3:

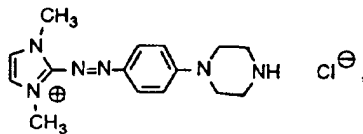
11,2 Teile der gemäss Beispiel 1 erhaltenen Verbindung werden bei Raumtemperatur in 80 Teilen Wasser mit 2,77 Teilen Cyanurchlorid verrührt, wobei der pH-Wert durch Zugabe von 30 %iger Natronlauge konstant bei 6 gehalten wird. Nach 2 Stunden wird die Temperatur auf 35° C und nach weiteren 3,5 Stunden auf 45° C erhöht. Nach 6 Stunden ist die Reaktion beendet. Man fügt 8 Teile Kochsalz hinzu und filtriert bei 50° C. Der Presskuchen wird mit 5 %iger Kochsalzlösung gewaschen und getrocknet. Man erhält 15 Teile eines dunklen, salzhaltigen Pulvers, das hauptsächlich aus dem violetten Farbstoff der Formel



besteht. Der Farbstoff färbt gebleichte Cellulose in klaren Violetttönen und zeigt ein ausgezeichnetes Ziehvermögen auf diesem Material.

Beispiel 4:

Man verrührt 40 Teile der Ausgangsverbindung aus Beispiel 1 mit 20 Teilen Piperazin in 80 Teilen Isopropanol bei 60° C während 2 Stunden, lässt abkühlen und filtriert das in geringer Menge ausgefallene Dikondensationsprodukt ab. Die Mutterlauge wird langsam mit 380 Teilen tert.-Butyl-methylether versetzt und das ausgefällte Produkt filtriert. Der Presskuchen wird erneut in 80 Teilen Isopropanol gelöst und wieder mit tert.-Butyl-methylether ausgefällt. Nach dem Trocknen erhält man 46 Teile eines violetten Kristallpulvers der Formel

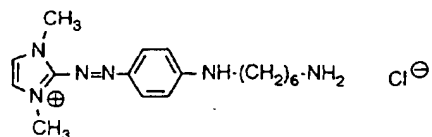


das sich zum Färben von Textilmaterial aus Polyacrylnitril, holzschliffhaltigem Papier und Haaren in violetten Farbtönen eignet.

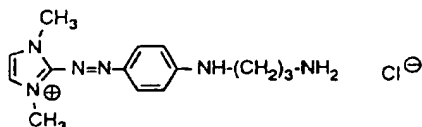
Beispiel 5:

Man verrührt 38 Teile der Ausgangsverbindung aus Beispiel 1 mit 70 Teilen geschmolzenem Hexamethylendiamin bei 85° C während 2 Stunden, lässt danach auf 50° C abkühlen und versetzt langsam mit 190 Teilen tert.-Butyl-methylether. Das ausgefallene Produkt wird abgenutscht und der Rückstand in 70 Teilen Isopropanol heiss gelöst und wieder abgekühlt. Man versetzt dann wiederum mit 190 Teilen tert.-Butyl-methylether, filtriert den ausgefallenen Niederschlag ab und trocknet. Man erhält 43 Teile eines violetten Kristallpulvers der Formel

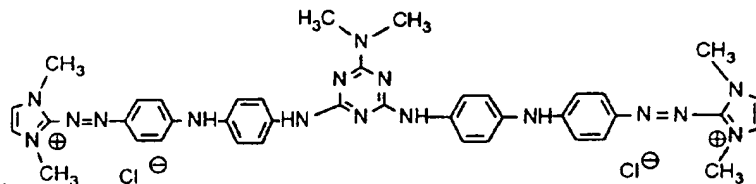


Beispiel 6:

Man verrührt 40 Teile der Ausgangsverbindung aus Beispiel 1 mit 75 Teilen 1,3-Diaminopropan bei 60° C während 1 Stunde, lässt abkühlen und versetzt mit 380 Teilen tert.-Butyl-methylether. Das ausgefallene Produkt wird abgenutscht und der Rückstand in 100 Teilen Isopropanol heiss gelöst und wieder abgekühlt. Man versetzt dann wiederum mit 380 Teilen tert.-Butyl-methylether, filtriert den ausgefallenen Niederschlag ab und trocknet. Man erhält 41 Teile eines roten Kristallpulvers der Formel

Beispiel 7:

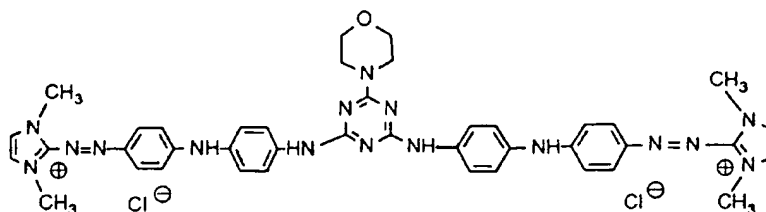
11,2 Teile der gemäss Beispiel 1 erhaltenen Verbindung werden in 80 Teilen Wasser mit 2,77 Teilen Cyanurchlorid bei Raumtemperatur verrührt, wobei der pH-Wert durch Zugabe von Natronlauge konstant bei 6 gehalten wird. Nach 2 Stunden wird die Temperatur langsam auf 35° C und nach einer weiteren Stunde auf 50° C erhöht. Nach ca. 5,5 Stunden wird keine Natronlauge mehr verbraucht. Daraufhin wird die Reaktionsmasse kurz auf 85° C aufgeheizt und nach dem Abkühlen mit 5 Teilen einer 40 %igen wässrigen Dimethylaminlösung versetzt. Das Gemisch wird im Autoklaven 6 Stunden lang bei 90 bis 95° C verrührt (Druck ca. 2 bar) und nach dem Abkühlen filtriert. Der Presskuchen wird in 200 Teilen Wasser dispergiert und während 10 Stunden in einem Dialyseschlauch (Spectra/ Por® Nr. 1) entsalzt. Mit 34 Teilen Essigsäure lässt sich die resultierende Farbstoffsuspension in Lösung bringen. Nach Einengen am Rotationsverdampfer auf 130 Teile erhält man eine stabile, intensiv gefärbte Lösung des Farbstoffes der Formel



Der Farbstoff färbt gebleichte Cellulose in blautichigen Violetttönen mit ausgezeichneten Echtheiten. Besonders erwähnenswert ist das völlig farblose Abwasser nach der Färbung.

Beispiel 8:

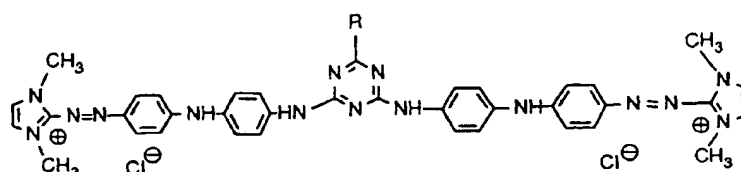
13,1 Teile der gemäss Beispiel 2 erhaltenen Verbindung werden in 80 Teilen Wasser bei Raumtemperatur verrührt. Nach dem Eintragen von 2,77 Teilen Cyanurchlorid wird der pH-Wert durch Zugabe von 4 M Natronlauge konstant bei 6 gehalten. Nach 2 Stunden ist die Hälfte der theoretisch nötigen Natronlauge verbraucht und die Reaktion wird langsam. Man erwärmt deshalb zunächst auf 37° C und nach weiteren 2,5 Stunden auf 47° C. Nach insgesamt 6 Stunden ist die Kondensation praktisch beendet. Daraufhin wird die Reaktionsmasse auf 85° C aufgeheizt und es werden innerhalb 0,5 Stunden 1,44 Teile Morpholin, gelöst in 10 Teilen Wasser, zugetropft, wobei man den pH-Wert durch Zugabe von Natronlauge konstant bei 8 hält. Schliesslich erhöht man die Temperatur noch auf 92° C und rührt so lange, bis keine Natronlauge mehr verbraucht wird (ca. 2,5 Stunden). Nach dem Abkühlen unter Rühren wird abgenutscht und der Presskuchen mit 2 %iger Kochsalzlösung gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man 12,5 Teile eines dunklen Pulvers, das zu über 90 % aus dem Farbstoff der Formel



besteht und sich hervorragend zum Färben von gebleichter Cellulose in blautichigen violetten Tönen mit ausgezeichneten Echtheiten eignet.

#### Beispiel 9 bis 18:

Arbeitet man wie in den Beispielen 7 oder 8 beschrieben, setzt jedoch anstelle von Dimethylamin und Morpholin äquivalente Mengen der in der folgenden Tabelle aufgeführten Amine ein, so erhält man Farbstoffe, die sich hervorragend zum Färben von gebleichter Cellulose in violetten Tönen eignen, die mehr oder weniger rotstichig sind.



Beispiel

R

9

-N-(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>

10



11

-N-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH)<sub>2</sub>

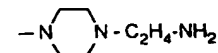
12

-NH-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH

13

-NH-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>

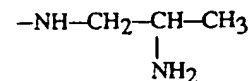
14



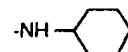
15

-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-N-(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>

16



17



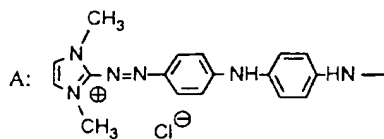
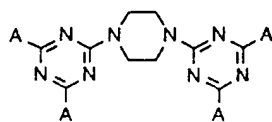
18

-NH<sub>2</sub>

#### Beispiel 19:

15 Teile der gemäss Beispiel 3 erhaltenen Verbindung werden in 80 Teilen Wasser verrührt. Man gibt 0,64 Teile Piperazin zu, worauf der pH-Wert von 6,8 auf 10,8 steigt. Man erwärmt zunächst auf 75° C und hält den pH-Wert konstant bei 9,0 durch Zugabe von 4 M NaOH. Nach 6 Stunden erhöht man die Temperatur auf 95° C, hält diese Temperatur während 1,5 Stunden bei und lässt dann unter Rühren erkalten. Die Reaktionsmasse wird anschliessend wie im Beispiel 7 beschrieben so lange dialysiert, bis keine farbigen Verbindungen mehr austreten (ca. 70 Stunden). Dann wird der Inhalt des Dialyseschlauches auf 310 Teile eingeeengt und heiss mit 45 Teilen Essigsäure versetzt. Nach

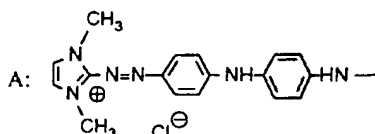
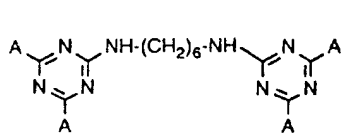
Klärfiltration durch eine Glasfritte erhält man eine rückstandsfreie Farbstofflösung, die 3,4 % des Farbstoffes der Formel



enthält. Der Farbstoff hat ein hervorragendes Ziehvermögen auf gebleichter Cellulose und ergibt violette Färbungen mit ausgezeichneten Nassechtheiten. Die Abwässer sind selbst bei tiefen Färbungen farblos.

#### Beispiel 20:

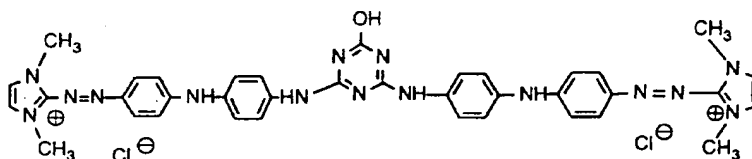
2,87 Teile der gemäss Beispiel 3 erhaltenen Verbindung werden in 80 Teilen Wasser mit 0,2 Teilen 1,6-Diaminohexan auf 95° C erhitzt, wobei der pH-Wert konstant bei 8,5 gehalten wird durch Zugabe von 4 M NaOH. Nach ca. 1 Stunde ist die Reaktion beendet. Man lässt dann unter Rühren erkalten, filtriert und wäscht mit wenig Wasser nach. Nach dem Trocknen erhält man 2,54 Teile einer dunklen Verbindung der Formel



Der Farbstoff hat ein aussergewöhnlich gutes Ziehvermögen auf gebleichter Cellulose unter allen Färbebedingungen und ergibt violette Färbungen mit ausgezeichneten Nassechtheiten. Die Abwässer sind selbst bei tiefen Färbungen farblos.

#### Beispiel 21:

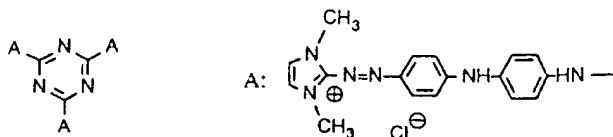
2 Teile Natriumbicarbonat werden in 30 Teilen Wasser gelöst. Die Lösung wird auf eine Temperatur unterhalb 5° C abgekühlt, mit 1,84 Teilen Cyanurchlorid versetzt und noch 2 Stunden bei der gleichen Temperatur gerührt. Dann lässt man die Temperatur langsam auf Raumtemperatur ansteigen und rührt weiter über Nacht. Zu der entstandenen klaren Lösung gibt man 7,4 Teile der gemäss Beispiel 1 hergestellten Verbindung und erhöht die Temperatur innerhalb von 2 Stunden auf 75° C, wobei man den pH-Wert durch Zugabe von 4 M Natronlauge konstant bei 7 hält. Wenn keine Natronlauge mehr verbraucht wird, lässt man unter Rühren abkühlen, filtriert und wäscht mit Wasser. Der feuchte Rückstand wird mit 120 Teilen einer Mischung aus Methanol und Ethanol heiss gelöst und nach dem Erkalten erneut filtriert und gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man 6,8 Teile eines dunklen Pulvers der Formel



Der Farbstoff eignet sich gut zum Färben von gebleichter Cellulose in violetten Farbtönen.

#### Beispiel 22:

2,9 Teile der gemäss Beispiel 3 hergestellten Verbindung mit einem Gehalt von 83 % werden in 60 Teilen Wasser mit 1,1 Teilen der gemäss Beispiel 1 hergestellten Verbindung 5 Stunden lang auf 95° C erhitzt, wobei der pH-Wert durch Zugabe von Natronlauge konstant bei 7 gehalten wird. Man lässt dann unter Rühren erkalten, versetzt mit 5 Teilen NaCl und filtriert nach einer halben Stunde. Der Rückstand wird in 150 Teilen heissem Wasser angeschlämmt, nach dem Erkalten mit HCl auf pH 3 gestellt und erneut mit 3 Teilen NaCl ausgesalzen. Nach Filtration und Trocknung erhält man 3,9 Teile eines dunklen Pulvers, dessen Hauptbestandteil der Farbstoff der Formel

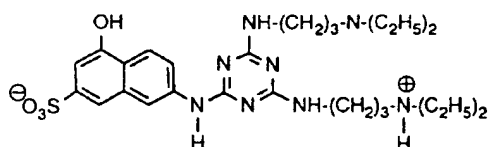


darstellt und das sich ausgezeichnet zum Färben von gebleichter Cellulose in bläulich violetten Tönen eignet.

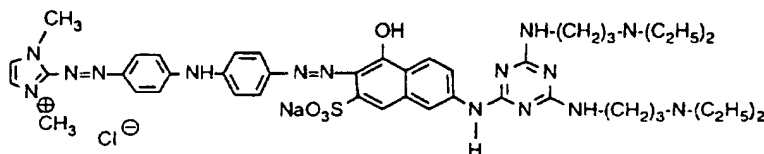
10 Beispiel 23:

1,3 Teile der gemäß Beispiel 1 hergestellten Verbindung werden in 10,5 Teilen 1 M HCl und 30 Teilen Wasser gelöst und auf 0 bis 5° C abgekühlt. Dann tropft man innerhalb 15 Minuten 3,5 Teile 1 M Natriumnitritlösung zu. Ein eventueller Nitritüberschuss wird anschliessend durch Zugabe von Sulfaminsäure zurückgenommen.

15 Die erhaltene Diazolösung wird langsam zu einer im Eisbad gekühlten Lösung von 2 Teilen der Kupplungskomponente der Formel



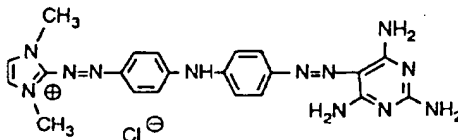
25 gelöst in 40 Teilen Wasser, zugetropft und der pH dabei konstant bei 7 gehalten. Nach beendeter Zugabe wird das Eisbad entfernt und noch 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird der pH auf 11 gestellt, der Niederschlag abgenutscht und der Rückstand mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 3 Teile eines dunklen Farbstoffpulvers, dessen Hauptkomponente die Formel



besitzt und gebleichte Cellulose in graublauer Nuance färbt.

Beispiel 24:

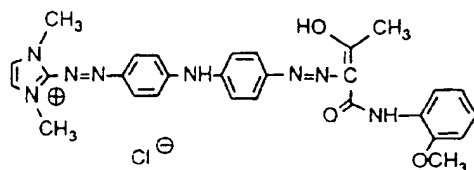
40 Arbeitet man wie im Beispiel 23 beschrieben, setzt jedoch als Kupplungskomponente 0,44 Teile Triaminopyrimidin ein, so erhält man 1,57 Teile des Farbstoffes der Formel



50 der gebleichte Cellulose in sehr intensiven grauvioletten Nuancen färbt und ein sehr gutes Aufziehvermögen auf diesem Material hat.

Beispiel 25:

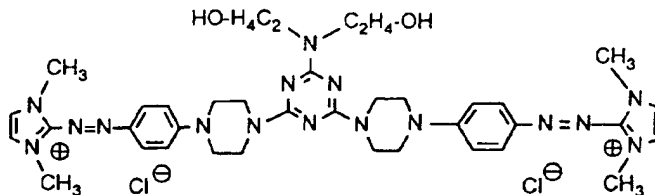
55 Arbeitet man wie im Beispiel 23 beschrieben, setzt jedoch als Kupplungskomponente 0,72 Teile Acetessigsäure-o-anisid ein, so erhält man 1,8 Teile des Farbstoffes der Formel



der gebleichte Cellulose in sehr intensiven grau-violetten Nuancen färbt und ein sehr gutes Aufziehvermögen auf diesem Material hat.

#### Beispiel 26:

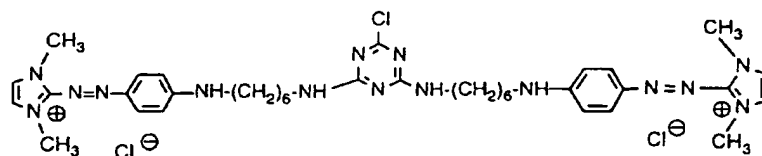
0,92 Teile Cyanurchlorid werden in 100 Teilen Wasser bei einer Temperatur zwischen 0 und 5° C mit 0,53 Teilen Diethanolamin verrührt. Man gibt zur Beschleunigung der Reaktion 8 Teile Aceton zu und hält den pH durch Zutropfen von 1 M NaOH konstant bei 6. Nach 1,5 Stunden entfernt man das Eisbad, fügt nach einer weiteren Stunde zu der weissen Suspension 1,6 Teile der gemäss Beispiel 4 erhaltenen Verbindung hinzu und erhöht langsam die Temperatur auf 40°C, wobei man den pH bei 7 hält. Nach einer weiteren Stunde werden nochmals 1,6 Teile der gemäss Beispiel 4 erhaltenen Verbindung hinzugegeben und die Temperatur auf 85° C erhöht. Dabei destilliert das zugesetzte Aceton ab. Nach 1,5 Stunden ist die Reaktion beendet, man kühlt auf 50° C ab, fügt 2,5 Teile NaCl hinzu und filtriert. Nach dem Trocknen erhält man 4,55 Teile eines salzhaltigen Farbstoffpulvers der Formel



Es eignet sich hervorragend zum Färben von gebleichter Cellulose in bläulich-rotten Tönen. Das Abwasser der Färbung ist völlig farblos.

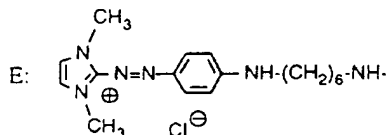
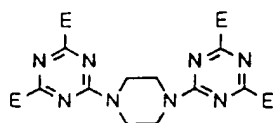
#### Beispiel 27:

In 500 Teilen Wasser werden 7,1 Teile der gemäss Beispiel 5 erhaltenen Verbindung zusammen mit 3,68 Teilen Cyanurchlorid bei konstantem pH 8 bei Raumtemperatur verrührt. Nach 0,75 Stunden gibt man nochmals 7,1 Teile der gemäss Beispiel 5 erhaltenen Verbindung zu. Nach ca. 2 Stunden wird die Temperatur allmählich auf 38° C erhöht. Nach weiteren 2 Stunden lässt man unter Rühren erkalten und versetzt dann mit 22 Teilen Kochsalz. Man rührt eine Stunde, filtriert, wäscht mit NaCl-Lösung und trocknet. Es resultieren 27 Teile eines stark salzhaltigen Pulvers, das zu 60 Gew.% aus dem roten Farbstoff der Formel



besteht.

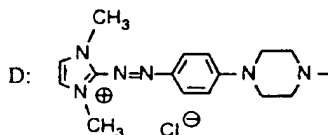
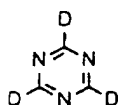
Zu 2,7 Teilen dieses Pulvers in 80 Teilen Wasser werden 0,8 Teile einer 10 %igen wässrigen Piperazinlösung gegeben und 6 Stunden bei einer Temperatur von 95° C verrührt, wobei der pH durch Zugabe von 1 M NaOH konstant bei 8,5 gehalten wird. Man lässt unter Rühren erkalten und dekantiert die überstehende Lösung von einem harzigen Rückstand. Dieser wird in 50 Teilen Methanol heiss gelöst. Dann werden 100 Teile Isopropanol zugegeben, das Methanol abdestilliert und die verbleibende Lösung klärfiltriert. Die isopropanolische Mutterlauge wird scharf zur Trockne eingedampft. Man erhält 1,4 Teile eines roten Farbstoffes der Formel



Dieser Farbstoff eignet sich hervorragend für das Färben von gebleichter Cellulose in brillanten roten Tönen mit ausgezeichneten Echtheiten.

#### Beispiel 28:

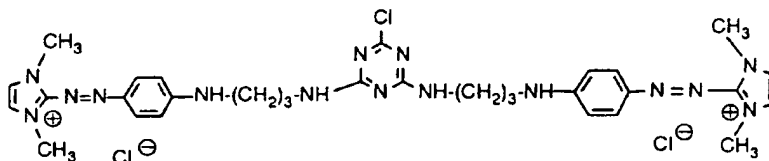
14,4 Teile der gemäss Beispiel 4 erhaltenen Verbindung werden in 400 Teilen Wasser mit 2,77 Teilen Cyanurchlorid bei 0 bis 5° C verrührt. Man hält den pH durch Zugabe von 4 M NaOH zwischen 7 und 8 und erhöht die Temperatur innert 5 Stunden auf 95° C. Nach weiteren 1,5 Stunden ist die Reaktion beendet. Man fügt 30 Teile Kochsalz hinzu, lässt abkühlen und filtriert. Der Rückstand wird aus 250 Teilen Wasser umkristallisiert. Nach dem Trocknen erhält man 14 Teile violettes Kristallpulver der Formel



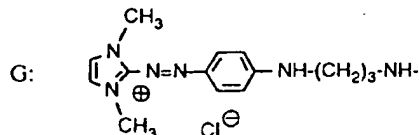
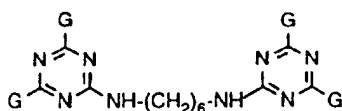
Der Farbstoff färbt gebleichte Cellulose in bläulich roten Tönen. Die Abwässer sind selbst bei tiefen Färbungen völlig farblos.

#### Beispiel 29:

16,1 Teile der gemäss Beispiel 6 erhaltenen Verbindung werden in 250 Teilen Wasser und 8 Teilen Aceton verrührt. Bei einer Temperatur zwischen 5 und 10° C gibt man 4,6 Teile Cyanurchlorid zu und hält den pH durch Zugabe von 4 M NaOH zwischen 7 und 8. Dann erhöht man die Temperatur innert 3 Stunden auf 45° C. Nach weiteren 1,5 Stunden bei dieser Temperatur ist die Reaktion beendet. Man engt das gelartige Reaktionsgemisch auf etwa 20 % ein, fügt heiss erst 50 Teile Methanol und dann 100 Teile Isopropanol zu und fällt durch Hinzufügen von 320 Teilen tert.-Butylmethylether. Der ausgefällte Farbstoff wird filtriert und getrocknet. Man erhält 18,6 Teile der Verbindung der Formel



3 Teile dieser Verbindung werden in 80 Teilen Wasser mit 0,23 Teilen 1,6-Hexamethylendiamin auf 90 bis 95° C erhitzt, wobei der pH durch Zugabe von 1 M NaOH zwischen 8,5 und 9 gehalten wird. Nach 7 Stunden engt man das Reaktionsgemisch zur Trockne ein, nimmt den Rückstand heiss mit 50 Teilen Methanol auf, filtriert von ungelösten Salzen ab und dampft wieder zur Trockne ein. Man erhält 3,3 Teile des Farbstoffes der Formel



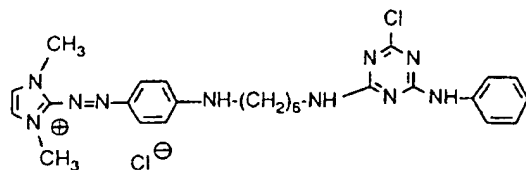
Er färbt gebleichte Cellulose in brillanten roten Nuancen mit ausgezeichneten Echtheiten.

#### Beispiel 30:

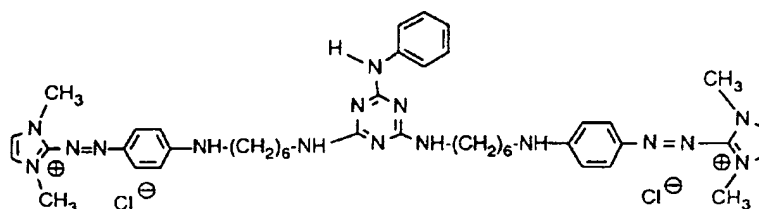
18,4 Teile Cyanurchlorid werden bei 0° C in 80 Teilen Aceton gelöst. Dazu tropft man innert 1 Stunde eine Lösung von 9,3 Teilen frisch destilliertem Anilin in 40 Teilen Aceton und hält dabei die Temperatur zwischen 0 und 10° C. Man entfernt das Eisbad und rührt 2 Stunden bei Raumtemperatur nach. Es entsteht eine klare Lösung. Man tropft 300

Teile Wasser zu, wobei sich ein Öl abscheidet. Durch Zutropfen von 4 M NaOH erhöht man den pH-Wert von 0,5 auf 4,5. Dabei scheidet sich 2,4-Dichlor-6-anilino-1,3,5-triazin als weisse Suspension ab. Man filtriert, wäscht mit Wasser und erhält nach dem Trocknen 23,1 Teile weisses Pulver.

4,8 Teile dieses Pulvers werden in 100 Teilen Wasser mit 7 Teilen der gemäss Beispiel 5 hergestellten Verbindung bei 60° C 5 Stunden lang verrührt, wobei der pH konstant bei 7 gehalten wird. Man lässt unter Rühren erkalten, filtriert, trocknet und erhält 10 Teile der Verbindung der Formel



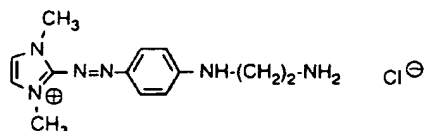
2,45 Teile dieser Verbindung werden mit 1,55 Teilen der gemäss Beispiel 5 hergestellten Verbindung in 80 Teilen Wasser 5,5 Stunden auf 90 bis 95° C erhitzt, wobei der pH konstant bei 8 gehalten wird. Nach dem Erkalten wird vom öligen Produkt abdekantiert, das Öl getrocknet und dann in 40 Teilen Ethanol aufgenommen und von ungelösten Salzen klärfiltriert. Man erhält 35 Teile einer 10,8 %igen Lösung des Farbstoffes der Formel



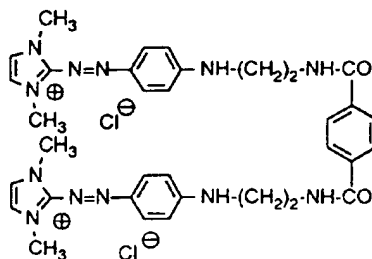
Der Farbstoff färbt gebleichte Cellulose in brillanten Rottönen mit sehr guten Echtheiten.

#### Beispiel 31:

Auf analoge Art wie im Beispiel 6 beschrieben stellt man die Verbindung der Formel



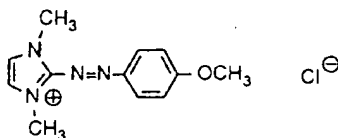
her. 5,9 Teile dieser Verbindung werden in 80 Teilen Wasser gelöst und bei einer Temperatur von 5° C innert 30 Minuten mit einer Lösung von 2 Teilen Terephthaloyldichlorid in 16 Teilen Aceton versetzt. Mit 4 M NaOH hält man den pH dabei auf 11,5. Man lässt die Temperatur dann auf Raumtemperatur ansteigen und rührt weitere 4 Stunden. Dann stellt man mit ca. 0,7 Teilen konz. HCl den pH auf 1,5, filtriert, wäscht mit Wasser und trocknet. Man erhält 6,7 Teile des Farbstoffes der Formel



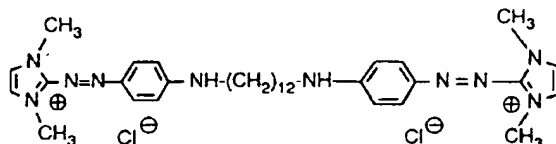
der sich gut zum Färben von Cellulose in roten Nuancen eignet.

Beispiel 32:

Man erwärmt eine Lösung aus 8 Teilen der Verbindung der Formel



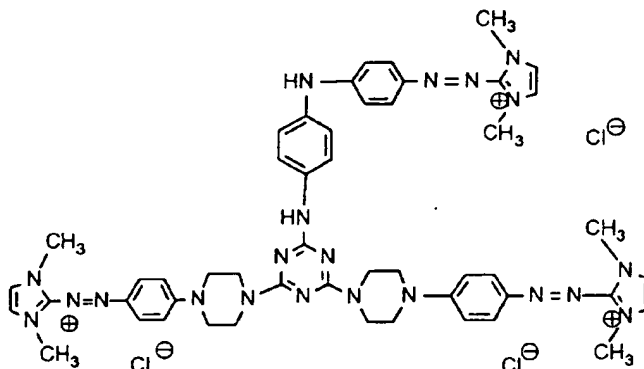
und 3,1 Teilen 1,12-Diaminododecan in 20 Teilen Ethanol während 20 Stunden auf 60° C. Nach dem Abkühlen wird filtriert und der Presskuchen in 50 Teilen Methanol gelöst. Man gibt 50 Teile Ethanol zu, destilliert das Methanol wieder ab und lässt auskristallisieren. Nach Filtration und Trocknung erhält man 5 Teile des Farbstoffes der Formel



welcher gebleichte Cellulose in sehr brillanten Rottönen mit ausgezeichneten Echtheiten färbt.

Beispiel 33:

3,2 Teile des Produktes aus Beispiel 4 werden in 100 Teilen Wasser gelöst und bei 5° C mit 0,92 Teilen fein gemahlenem Cyanurchlorid versetzt. Nach einer Stunde wird das Eisbad entfernt und die Reaktionsmasse innerhalb von 3 Stunden auf 50° C erwärmt. Der pH wird durch Zugabe von 1M Natronlauge auf 7 gehalten. Nach ca. 4 Stunden ist im Dünnschichtchromatogramm kein Ausgangsprodukt mehr nachweisbar. Man gibt nun 1,7 Teile des Produktes aus Beispiel 1 hinzu, heizt auf 95° C auf und hält 10 Stunden bei dieser Temperatur und pH 8. Die Reaktionslösung wird anschliessend wie im Beispiel 7 beschrieben dialysiert, dann auf 130 Teile eingeeengt und durch Zugabe von 10 Teilen Eisessig praktisch vollständig in Lösung gebracht. Sie enthält den Farbstoff der Formel

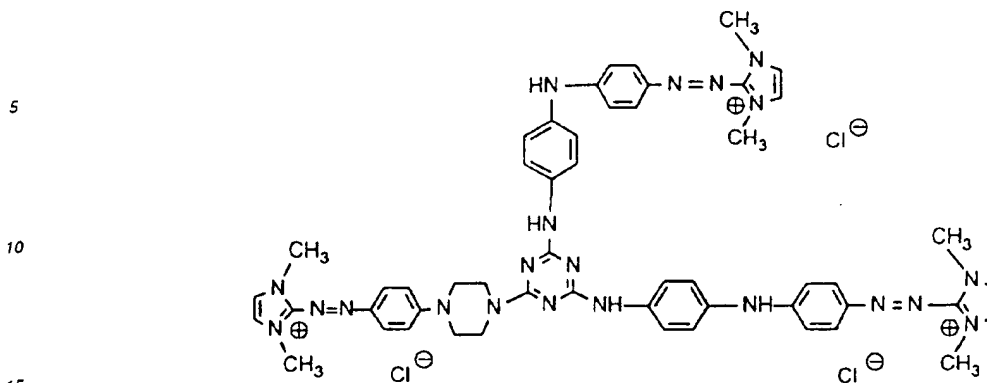


und färbt gebleichte Cellulose in einem rot-violetten Ton mit guten Echtheiten.

Beispiel 34:

4 Teile des Produktes gemäss Beispiel 3 werden in 100 Teilen Wasser mit 1,6 Teilen des Produktes aus Beispiel 4 3 Stunden lang auf 85° C erhitzt, wobei der pH durch Zugabe von Natronlauge konstant bei 7,5 gehalten wird. Man lässt unter Rühren erkalten, entsalzt durch Dialyse wie im Beispiel 7 beschrieben und dampft zur Trockne ein. Man erhält 4,3 Teile des Farbstoffes der Formel

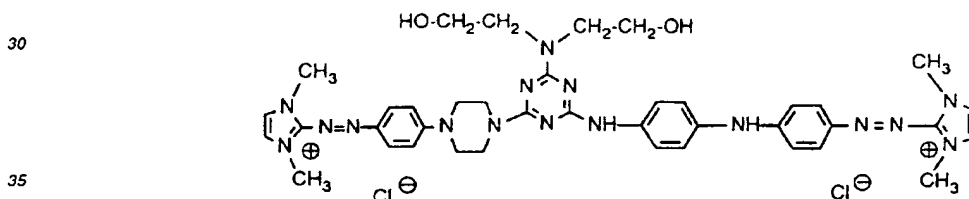




welcher sich ausgezeichnet zum Färben von gebleichtem Zellstoff eignet. Die Nuance der Färbungen liegt etwa in der Mitte zwischen dem stark rotstichigen Violett aus Beispiel 33 und dem blautichigen Violett aus Beispiel 7.

#### Beispiel 35:

0,92 Teile Cyanurchlorid werden in 100 Teilen Wasser von  $< 5^{\circ}\text{C}$  suspendiert. Dann gibt man eine Lösung von 0,53 Teilen Diethanolamin in 8 Teilen Aceton zu und hält den pH durch Zugabe von Natronlauge bei 6. Nach 2 Stunden wird die kühlung entfernt, der pH auf 7 gestellt und weitere 2 Stunden bei  $20^{\circ}\text{C}$  gerührt. Man gibt nun 1,7 Teile des Produktes aus Beispiel 1 zu und erwärmt langsam auf  $40^{\circ}\text{C}$ . Wenn im Dünnschichtchromatogramm kein farbiges Edukt mehr zu sehen ist, werden noch 1,6 Teile des Produktes aus Beispiel 4 zugegeben und das Ganze 4 Stunden lang bei  $80^{\circ}\text{C}$  und pH 8,5 verrührt. Man lässt unter Rühren erkalten, entsalzt durch Dialyse wie im Beispiel 7 beschrieben, dampft auf 90 Teile ein und bringt mit 10 Teilen Eisessig in Lösung. Der resultierende Farbstoff hat die Formel



Er eignet sich ebenfalls ausgezeichnet zum Färben von gebleichter Cellulose. Die Nuance ist etwas röter als das Violett aus Beispiel 34.

#### Beispiel 36:

Man vermischt 50 Teile chemisch gebleichte Buche-Sulfitzellulose mit 50 Teilen gebleichter Fichtezellulose RKN 15 (Mahlgrad  $22^{\circ}\text{SR}$ ) und 0,2 Teilen des Farbstoffes gemäss Beispiel 7 in Wasser (pH 6, Wasserhärte  $10^{\circ}\text{dH}$ , Temperatur  $20^{\circ}$ , Flottenverhältnis 1:40). Nach 15 minütigem Rühren werden Papierblätter auf einem Frank-Blattbildner hergestellt.

Das Papier ist intensiv violett gefärbt. Das Abwasser ist völlig farblos. Der Ausziehgrad erreicht praktisch 100 %. Die Nassechtheiten sind ausgezeichnet.

#### Beispiel 37:

Es wird eine Papierbahn aus gebleichter Buche-Sulfitzellulose ( $22^{\circ}\text{SR}$ ) auf einer kontinuierlich arbeitenden Labor-Papiermaschine hergestellt. Zehn Sekunden vor dem Stoffauflauf wird eine wässrige Lösung des Farbstoffes gemäss Beispiel 8 unter starker Turbulenz dem Dünnstoff kontinuierlich zudosiert (0,3 %ige Färbung, Flottenverhältnis 1:400, Wasserhärte  $10^{\circ}\text{dH}$ , pH 6, Temperatur  $20^{\circ}$ ).

Es entsteht auf der Papierbahn eine intensiv violette Färbung. Das Abwasser ist völlig farblos.

Beispiel 38:

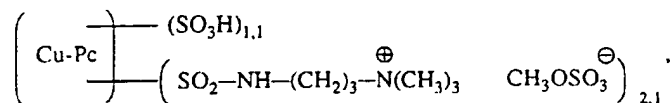
Analog zu den Angaben im Beispiel 36 werden 100 Teile Holzschliff mit 1 Teil des Farbstoffes aus Beispiel 1 gefärbt. Man erhält eine violette Färbung mit guten Echtheiten. Das Abwasser ist völlig farblos.

Beispiel 39:

Man arbeitet wie im Beispiel 36, verwendet jedoch als Farbstoff eine Mischung aus

0,085 Teilen des Farbstoffes aus Beispiel 7 und

0,49 Teilen des Farbstoffes der Formel



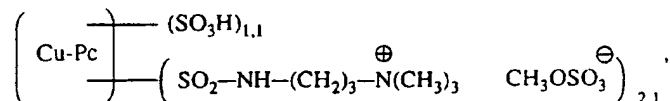
worin Cu-Pc den Kupferphthalocyaninrest bedeutet. Man erhält rotstichig blau gefärbtes Papier.

Beispiel 40:

Man arbeitet wie im Beispiel 36, verwendet jedoch als Farbstoff eine Mischung aus

0,043 Teilen des Farbstoffes aus Beispiel 8 und

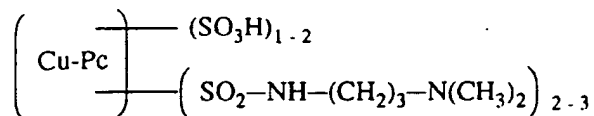
0,735 Teilen des Farbstoffes der Formel



worin Cu-Pc den Kupferphthalocyaninrest bedeutet. Man erhält neutral blau gefärbtes Papier.

Beispiel 41:

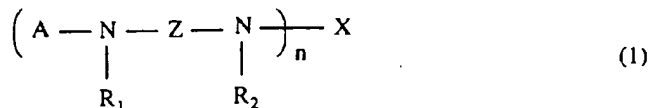
Ähnlich neutral blau gefärbtes Papier erhält man, wenn man wie im Beispiel 40 beschrieben arbeitet, jedoch eine Mischung aus 0,073 Teilen des Farbstoffes aus Beispiel 15 (hergestellt nach der im Beispiel 8 beschriebenen Methode) und 0,7 Teilen des Farbstoffes der Formel

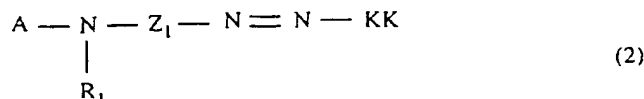


einsetzt.

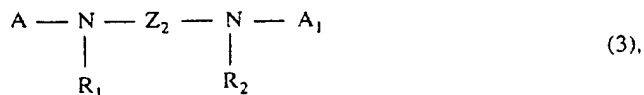
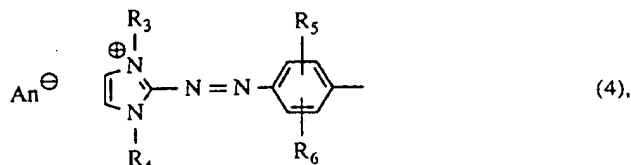
**Patentansprüche**

1. Verbindungen der Formel





oder

worin A und A<sub>1</sub> unabhängig voneinander je einen Rest der Formel

Z den Rest eines aliphatischen oder aromatischen Diamins,

R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander je Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl bedeuten oder zusammen mit den beiden N-Atomen, an die sie gebunden sind, und mit Z oder Z<sub>2</sub> einen 5-, 6- oder 7-Ring bilden,

X den Rest eines Brückengliedes,

n 2, 3 oder 4,

Z<sub>1</sub> den Rest eines aromatischen Diamins,Z<sub>2</sub> den Rest eines aliphatischen Diamins,

KK der Rest einer Kupplungskomponente,

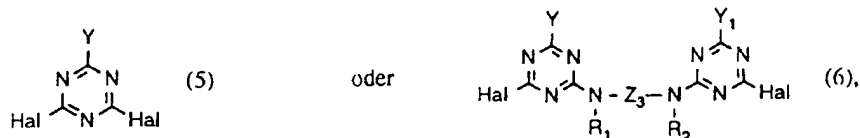
R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> unabhängig voneinander je Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl,R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> unabhängig voneinander je Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy undAn<sup>⊖</sup> ein farbloses Anion bedeutet.

2. Farbstoffe gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie der Formel (1) entsprechen, worin Z der Rest eines Alkyldiamins ist, dessen Alkylengruppen geradkettig, verzweigt oder cyclisch sind und unsubstituiert oder durch Halogen, Alkoxy oder Hydroxy substituiert sind, wobei die Alkylenkett durch -O- oder -NR<sub>1</sub>- unterbrochen sein können, oder dass Z unsubstituiertes oder durch Alkyl, Alkoxy oder Halogen substituiertes 1,4-Phenyl oder 1,4-Naphthyl ist oder dass Z zusammen mit den beiden benachbarten N-Atomen und R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> einen Piperazinring bildet.
3. Farbstoffe gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass Z ein unsubstituiertes C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, insbesondere ein C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl ist oder dass Z zusammen mit den beiden benachbarten N-Atomen und R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> einen Piperazinring bildet oder dass Z ein unsubstituiertes Phenyl oder Naphthyl ist, insbesondere unsubstituiertes 1,4-Phenyl.
4. Farbstoffe gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie der Formel (2) entsprechen, worin Z<sub>1</sub> unsubstituiertes oder durch Alkyl, Alkoxy oder Halogen substituiertes 1,4-Phenyl oder 1,4-Naphthyl, vorzugsweise unsubstituiertes 1,4-Phenyl ist.
5. Farbstoffe gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie der Formel (3) entsprechen, worin Z<sub>2</sub> der Rest eines Alkyldiamins ist, dessen Alkylengruppen geradkettig, verzweigt oder cyclisch sind und unsubstituiert oder durch Halogen, Alkoxy oder Hydroxy substituiert sind, wobei die Alkylenkett durch -O- oder -NR<sub>1</sub>- unterbrochen sein können, oder dass Z zusammen mit den beiden benachbarten N-Atomen und R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> einen Piperazinring bildet.
6. Farbstoffe gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass A und A<sub>1</sub> jeweils Reste der Formel

(4) sind, worin  $R_3$  und  $R_4$  je Methyl oder Ethyl bedeuten.

7. Farbstoffe gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass A und  $A_1$  jeweils Reste der Formel (4) sind, worin  $R_5$  und  $R_6$  Methoxy, Methyl oder Wasserstoff bedeuten.

8. Farbstoffe gemäss einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass X der Rest von Phosgen, Bernsteinsäuredichlorid, Oxalsäuredichlorid, Terephthalsäuredichlorid, Ethylendibromid, Xyloldichlorid oder von Dihalogentriazininen der Formeln



ist, worin

Hal Halogen,

Y und  $Y_1$  unabhängig voneinander je einen Rest A der oben angegebenen Formel (4), Halogen, Hydroxy, Amino, Monoalkylamino, Dialkylamino oder den Rest eines cyclischenamins,

$Z_3$  den Rest eines aliphatischen oder aromatischen Diamins und

$R_1$  und  $R_2$  unabhängig voneinander je Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl bedeuten.

9. Farbstoffe gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass X sich von Verbindungen der Formeln (5) oder (6) ableitet, worin Y und  $Y_1$  unabhängig voneinander je einen Rest A der oben angegebenen Formel (4) bedeuten oder eine der folgenden Bedeutungen aufweisen: Chlor, Hydroxy, Amino, Mono- $C_1$ - $C_8$ -Alkylamino, Di- $C_1$ - $C_8$ -Alkylamino, 1-Piperidino oder 1-Piperazino, wobei der 1-Piperazino-Rest am nicht mit dem Triazinring verbundenen N-Atom durch Alkyl substituiert sein kann und worin die Alkylgruppen unsubstituiert oder durch Hydroxy, Amino, Mono- $C_1$ - $C_4$ -Alkylamino oder Di- $C_1$ - $C_4$ -Alkylamino substituiert sind.

10. Farbstoffe gemäss einem der Ansprüche 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass  $Z_3$  einen  $C_2$ - $C_8$ -Alkylenrest bedeutet oder zusammen mit den beiden benachbarten N-Atomen und  $R_1$  und  $R_2$  einen Piperazinring bildet.

11. Farbstoffe gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass Hal Chlor bedeutet.

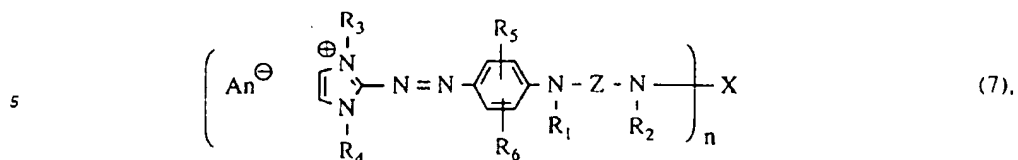
12. Farbstoffe gemäss einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass KK eine Kupplungskomponente aus einer der folgenden Klassen ist: Acylacetarylamine, Phenole, Pyridone, Chinolone, Pyrazole, Indole, Diphenylamine, Aniline, Aminopyridine, Pyrimidine, Pyrimidone, Naphthylamine, Aminothiazole, Thiophene oder Hydroxypyridine, welche unsubstituiert oder durch Hydroxy, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Halogen, Alkoxy, Aryl, Aryloxy, Alkylcarbonylamino, Arylcarbonylamino, Alkylsulfonylamino oder Sulfo substituiert sind.

13. Farbstoffe gemäss Ansprüche 12, dadurch gekennzeichnet, dass KK eine Kupplungskomponente aus einer der folgenden Klassen ist: Acetoacetanilide, Phenole, Aniline, Diphenylamine, Naphthylamine, Indole, Chinoline, Pyridone, Pyrazole, Chinolone und Aminopyridine, welche unsubstituiert oder durch Hydroxy, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Halogen, Alkoxy, Aryl, Aryloxy, Alkylcarbonylamino, Arylcarbonylamino, Alkylsulfonylamino oder Sulfo substituiert sind.

14. Farbstoffe gemäss Ansprüche 13, dadurch gekennzeichnet, dass KK den Rest einer Naphtholsulfosäure, eines Acetessigsäureanilids oder Triamino- oder Trihydroxypyrimidins bedeutet.

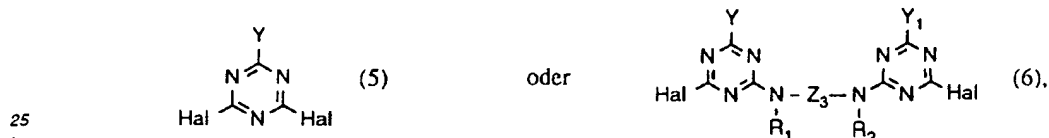
15. Farbstoffe gemäss einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass als Anion ein Chlorid, Hydrogensulfat, Sulfat, Methosulfat, Phosphat, Formiat, Lactat oder Acetat verwendet wird.

16. Farbstoffe der Formel



worin

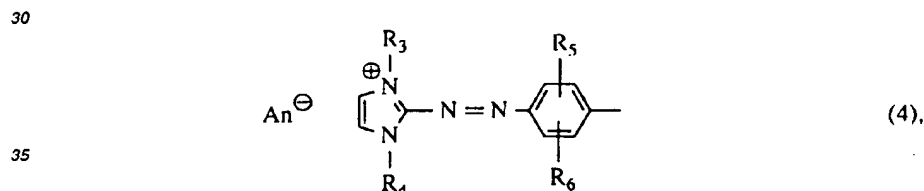
- 10 Z ein Phenylen- oder Naphthylenrest, oder ein unsubstituierter C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylenrestist oder worin Z zusammen mit den beiden benachbarten N-Atomen und R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> einen Piperazinring bildet,  
 R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> unabhängig voneinander jeweils Methyl oder Wasserstoff,  
 R<sub>3</sub> und R<sub>4</sub> unabhängig voneinander jeweils Methyl oder Ethyl,  
 15 R<sub>5</sub> und R<sub>6</sub> unabhängig voneinander jeweils Methoxy, Methyl oder Wasserstoff,  
 n 2, 3 oder 4,  
 An<sup>⊖</sup> ein farbloses Anion und  
 X der Rest eines Brückengliedes, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Phosgen, Bernsteinsäuredichlorid, Oxalsäuredichlorid, Terephthalsäuredichlorid, Ethylendibromid, Xyloldichlorid und Dihalogentriazininen der Formeln



ist, worin

Hal Chlor,

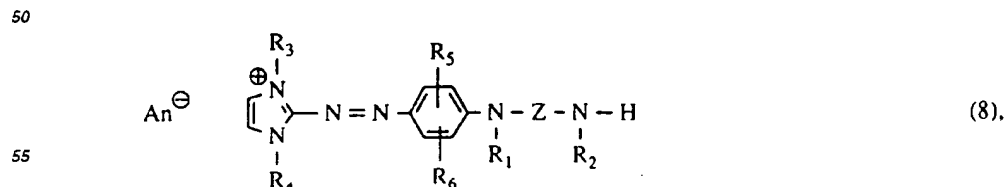
Y und Y<sub>1</sub> unabhängig voneinander je einen Rest A der Formel



- 40 bedeuten oder Chlor, Hydroxy, Amino, Mono-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylamino, Di-C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylamino, 1-Piperidino oder 1-Piperazino, wobei der 1-Piperazinorest am nicht mit dem Triazinring verbundenen N-Atom durch Alkyl substituiert sein kann und worin die Alkylgruppen durch Hydroxy, Amino, Mono-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino oder Di-C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylamino substituiert sein können, und  
 Z<sub>3</sub> einen C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylenrest bedeutet oder Z<sub>3</sub> zusammen mit den beiden benachbarten N-Atomen und R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> einen Piperazinring bildet.

- 45 17. Farbstoffe gemäss Anspruch 16, worin Z ein 1,4-Phenylenrest oder ein unsubstituierter C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylenrest ist oder worin Z zusammen mit den beiden benachbarten N-Atomen und R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> einen Piperazinring bildet.

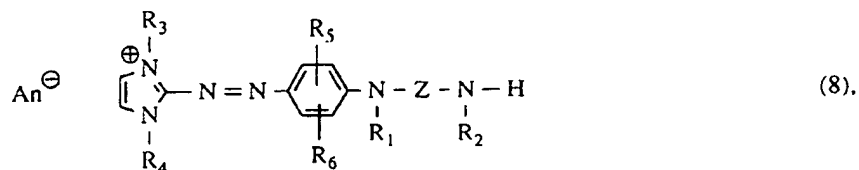
18. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen der Formel (1) gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel



mit einem Brückenglied der Formel Hal-X-Hal umsetzt,

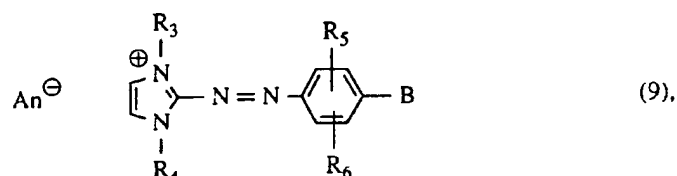
worin  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $Z$  und  $An^\ominus$  die unter den Formeln (1) und (4) angegebenen Bedeutungen aufweisen, und Hal Fluor, Brom, Jod oder Chlor bedeuten.

19. Verbindungen der Formel



worin  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $Z$  und  $An^\ominus$  die unter den Formeln (1) und (4) im Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen aufweisen.

20. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (6) gemäss Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel



mit einem Diamin der Formel



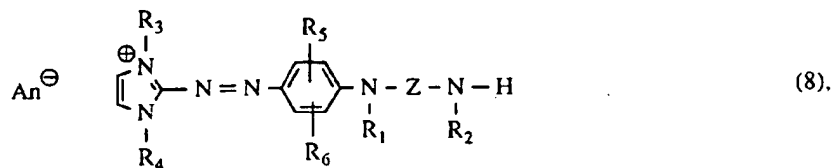
umsetzt, wobei

B Alkoxy oder Halogen bedeutet und

$R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $Z$  und  $An^\ominus$  die unter den Formeln (1) und (4) angegebenen Bedeutungen aufweisen.

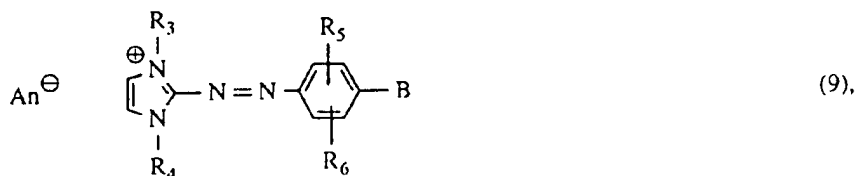
21. Verfahren zum Färben von Haaren, dadurch gekennzeichnet, dass man die Haare mit einem Farbstoff der Formel (8) gemäss Patentanspruch 19 behandelt.

22. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen der Formel (2) gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel



worin  $R_1$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $Z$  und  $An^\ominus$  die unter den Formeln (1) und (4) angegebenen Bedeutungen aufweisen und  $R_2$  Wasserstoff bedeutet, diazotiert und mit einer Kupplungskomponente KK kuppelt.

23. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen der Formel (3) gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel



mit einem Diamin der Formel



umsetzt, wobei

15 B Alkoxy oder Halogen bedeutet und  $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_6, \text{Z}_2$  und  $\text{An}^{\ominus}$  die unter den Formeln (1) und (4) angegebenen Bedeutungen aufweisen.

- 20 24. Verfahren zum Färben von Papier, dadurch gekennzeichnet, dass man das Papier mit einem Farbstoff der Formel (1), (2) oder (3) gemäß Anspruch 1 behandelt.
- 25 25. Das nach dem Verfahren gemäß Anspruch 24 erhaltene gefärbte Papier.
26. Feste Farbstoffzubereitungen zum Färben von Papier, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens einen Farbstoff gemäß Anspruch 1 enthalten.
27. Flüssige Farbstoffzubereitungen zum Färben von Papier, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens einen Farbstoff gemäß Anspruch 1 enthalten.
- 30 28. Farbstoffmischungen, enthaltend einen Farbstoff der Formel (1), (2) oder (3) und einen kationischen Kupferphthalocyaninfarbstoff.
- 35 29. Farbstoffmischungen gemäß Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass als Kupferphthalocyaninfarbstoff ein Farbstoff verwendet wird, der in EP-A-0184991, DE-A-3111199 oder EP-A-0174586 beschrieben ist.